

Abstract of DE19917562

A bead polymerizate based on a continuous solid polymer phase incorporating an oil phase containing a dispersed agrochemical is new. The bead polymerizate comprises: (a) a continuous solid polymer phase; (b) a liquid oil phase; (c) 5-75 wt.% agrochemical(s); (d) oil-soluble dispersant(s); and optionally (e) additives. An Independent claim is also included for the preparation of the bead polymerizate.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 199 17 562 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
C 08 L 101/12
A 01 N 25/10
C 05 G 3/00

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Podszun, Wolfgang, Dr., 51061 Köln, DE;
Christensen, Björn, Dr., 51371 Leverkusen, DE;
Schick, Norbert, 42657 Solingen, DE; Krüger,
Joachim, 40789 Monheim, DE; Wolf, Hilmar, Dr.,
40764 Langenfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Perlpolymerisate

⑯ Neue Perlpolymerisate, die aus
a) einer kontinuierlichen festen Polymerphase,
b) einer flüssigen Ölphase,
c) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
d) mindestens einem öllöslichen Dispergiermittel und
e) gegebenenfalls Zusatzstoffen
bestehen, wobei der Gehalt an agrochemischem Wirkstoff zwischen 5 und 75 Gew.-% liegt,
ein Verfahren zur Herstellung der neuen Perlpolymerisate
und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

DE 199 17 562 A 1

DE 199 17 562 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Perlpolymerisate, die agrochemische Wirkstoffe enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Perlpolymerisate und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

Aus der EP-A 0 201 214 sind bereits aus ethylenisch ungesättigten Monomeren herstellbare Mikropartikel bekannt, diepestizide Wirkstoffe enthalten und einen Teilchendurchmesser zwischen etwa 0,01 und 250 μm aufweisen. Nachteilig an diesen Zubereitungen ist jedoch, daß die aktiven Komponenten nicht immer über einen ausreichend langen Zeitraum und in der jeweils gewünschten Menge freigesetzt werden.

Weiterhin wurden schon Formulierungen beschrieben, die leicht auswaschbare agrochemische Wirkstoffe in mikroverkapselter Form in ungesättigten Polyesterharzen enthalten (vgl. EP-A 0 8 17 669). Ungünstig an diesen Zubereitungen ist aber, daß die Freigabe der mikroverkapselten Wirkstoffe nicht in allen Fällen den praktischen Anforderungen genügt und diese Formulierungen für feste, schwerlösliche Wirkstoffe nicht gut geeignet sind.

Ferner geht aus der EP-A 0 281 918 hervor, daß makroporöse, vernetzte Polystyrol-Perlpolymerisate als Träger für Agrochemikalien geeignet und im Pflanzenschutz anwendbar sind. Auch beim Einsatz dieser Präparate läßt allerdings die Geschwindigkeit und die Menge, in welcher die Agrochemikalien freigesetzt werden, häufig zu wünschen übrig. Außerdem sind die polymeren Träger mit 80 bis 300 μm recht grob, was zu einer deutlichen Sedimentationsneigung der Partikel führt und die Ausbringung durch Spritzen verhindert oder erschwert.

Schließlich ist der US-A 4 269 959 zu entnehmen, daß schwach vernetzte Polystyrol-Perlpolymerisate flüssige Wirkstoffe, wie Agrochemikalien, aufsaugen können und die so beladenen Produkte sich als Slow-Release-Formulierungen einsetzen lassen.

Die Wirksdauer derartiger Zubereitungen ist aber nicht immer ausreichend. Die Teilchengrößen von 150 bis 1000 μm erlauben außerdem keine Anwendung der Zubereitungen durch herkömmliches Spritzen.

Die US-A 4 690 825 beschreibt poröse Perlpolymerisate als Träger für Wirkstoffe. Nachteilig bei diesen Produkten ist, daß sie nur eine geringe Menge an Wirkstoff aufnehmen können und die Beladung mit festen Wirkstoffen nur schwer gelingt.

Es wurden nun neue Perlpolymerisate gefunden, die aus

- a) einer kontinuierlichen festen Polymerphase,
- b) einer flüssigen Ölphase,
- c) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
- d) mindestens einem öllöslichen Dispergiermittel und
- e) gegebenenfalls Zusatzstoffen

bestehen, wobei der Gehalt an agrochemischem Wirkstoff zwischen 5 und 75 Gew.-% liegt.

Weiterhin wurde gefunden, daß sich erfindungsgemäße Perlpolymerisate herstellen lassen, indem man

A) eine organische Phase aus

- 10 bis 50 Gew.-% eines Monomeren-Gemisches aus Vinylmonomer(en) und Vernetzer,
- 20 bis 60 Gew.-% Öl,
- 5 bis 75 Gew.-% an mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
- 0,1 bis 10 Gew.-% an mindestens einem öllöslichen Dispergiermittel,
- 0,05 bis 2,5 Gew.-% an mindestens einem In-

itiator und

- gegebenenfalls Zusatzstoffen,
- B) in einer wäßrigen Phase aus
 - Wasser,
 - mindestens einem wasserlöslichen Dispergiermittel und
 - gegebenenfalls einem Pufferreagenz
- unter Rühren bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C fein verteilt,
- C) dann unter Temperaturerhöhung und unter Rühren polymerisiert und
- D) gegebenenfalls danach entweder
 - α) das entstandene Perlpolymerisat isoliert, wäscht und trocknet oder
 - β) das Perlpolymerisat in wäßriger Suspension erhält.

Schließlich wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate sehr gut zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen geeignet sind, insbesondere für Spritzapplikationen und zur Saatgutbehandlung.

Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, daß die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate besser zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen, insbesondere von festen Wirkstoffen geeignet sind als die konstitutionell ähnlichen, vorbekannten Zubereitungen.

Die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. So sind sie in der Lage, die aktiven Komponenten über einen recht langen Zeitraum in gleichmäßiger Menge freizusetzen. Günstig ist auch, daß die Freisetzungsraten des Wirkstoffs über die Flüchtigkeit des eingesetzten Öles gesteuert werden kann. Dabei korreliert die Freisetzungsgeschwindigkeit des Wirkstoffs mit der Flüchtigkeit bzw. dem Dampfdruck der Ölphase.

Die in den erfindungsgemäßen Perlpolymerisaten vorhandene feste Polymerphase (a) besteht aus polymerisierten Einheiten von Vinylmonomeren und Vernetzern.

Vinylmonomere im Sinne der Erfindung sind in erster Linie aromatische Vinylverbindungen wie Styrol, α -Methylstyrol, Ethylvinylbenzol, Vinylnaphthalin und (Meth)acrylsäureester wie zum Beispiel Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylethylacrylat, Phenylethylmethacrylat, Phenylpropylacrylat, Phenylpropylmethacrylat, Phenylpropylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylacrylate, 3-Methoxybutylacrylat, 3-Methoxybutylmethacrylat, Butoxyethylacrylat, Butoxyethylmethacrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Diethylenglykolmonomethacrylat, Triethylenglykolmonoacrylat, Triethylenglykolmonomethacrylat, Tetraethylenglykolmonoacrylat, Tetraethylenglykolmonomethacrylat, Furfurylacrylat, Furfurylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat und Tetrahydrofurfurylmethacrylat. Weitere geeignete Vinylmonomere sind Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat und Vinylpropionat.

Bevorzugt sind außerdem Vinylmonomere mit C_{22} -Alkylresten, wie n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Butylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, Decylacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Vinyllaurat, Vinylstearat, und Vinyladipat.

Bevorzugt sind auch Mischungen unterschiedlicher Vinylmonomere.

Als Beispiele für besonders bevorzugte (Meth)acrylsäureester seien genannt:
n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, iso-

Butylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, Decylacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylethylacrylat, Phenylethylmethacrylat, Phenylpropylacrylat, Phenylpropylmethacrylat, Phenylpropylmethacrylat, 3-Methoxybutylacrylat, 3-Methoxybutylmethacrylat, Butoxyethylacrylat, Butoxyethylmethacrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Diethylenglykolmonomethacrylat, Triethylenglykolmonoacrylat, Triethylenglykolmonomethacrylat, Tetraethylenglykolmonoacrylat, Tetraethylenglykolmonomethacrylat, Furfurylacrylat, Furfurylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat und Tetrahydrofurfurylmethacrylat.

Als Vernetzer seien beispielhaft genannt Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Neopentylglycol-dimethacrylat, Hexandioldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Pentaerythritol-tetramethacrylat und Divinylbenzol.

In der festen Polymerphase (a) kann der Anteil an Vernetzer innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Der Gehalt an Vernetzer liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-%.

Für die flüssige Ölphase (b) sind pflanzliche und tierische Öle, synthetische Öle und Mineralöle geeignet. Bevorzugt sind Mineralöle. In Frage kommen sowohl destillativ gereinigte Mineralöle als auch nicht destillierte Öle, sogenannte Rückstandsöle. Besonders bevorzugt sind Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen 75 und 370°C, insbesondere zwischen 100 und 370°C. In vielen Fällen sind Mineralöle mit einem hohen Paraffin- und Isoparaffinanteil gut geeignet. Es wurde gefunden, daß die Freisetzungsgeschwindigkeit des agrochemischen Wirkstoffs in einfacher Weise durch den Siedepunkt des Öles gesteuert werden kann. Perlpolymerisate mit einem niedrig siedenden Öl setzen den Wirkstoff schneller frei als Perlpolymerisate mit einem höher siedenden Öl.

Unter agrochemischen Wirkstoffen (c) sind im vorliegenden Zusammenhang alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen. Vorzugswise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren, Pflanzennährstoffe und Repellents. Feste agrochemische Wirkstoffe werden bevorzugt.

Als Beispiele für Fungizide seien genannt: 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-(2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrinidin-4-yloxy]-phenyl)-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyl)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benonyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitteranol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carbixin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclofemzin, Dicloran, Diethofencarb, Disenoconazol, Dimethirimol, Di-

methomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyd, Furmecyclo, Guazatine, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminocadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Metfuroxam, Metiram, Metulfovax, Myclobutanil, Nickeldimethylthiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarmol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimarin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidol, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozene (PCNB), Quinoxyfen, Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thienabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triform, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram, 8-tert.-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propyl-amino)-methyl-1,4-dioxa-spiro-[4, 5]decan, N-(R)-(1-(4-Chlorphenyl)-ethyl)-2,2-dichlor-1-ethyl-3-methyl-1-*l*-cyclopropancarbonsäureamid (Diastereomerengemisch oder einzelne Isomere), [2-Methyl-1-[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester, 1-Methyl-cyclohexyl-1-carbonsäure-(2,3-dichlor-4-hydroxy)-anilid, 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]triazol-3-thion und 1-(3,5-Dimethyl-isoxazol-4-sulfonyl)-2-chlor-6,6-difluor-[1,3]-dioxolo-[4,5-f]-benzimidazol.

Als Beispiele für Bakterizide seien genannt: Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethylthiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt: Abamectin, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60 541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Berisultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfiazuron, Chlormephos, N-[6-Chloro-3-pyridinyl]-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Closentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyha-

lothrin, Cyhexatin; Cypermethrin, Cyromazin, Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Diciphos, Dicrotophos, Diethion, Disfubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimpbos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroxim, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluzinam, Fluzuron, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isopropcarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Metiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, NC 184, Nitenpyram, Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoate, Pyrimetozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebufenpyrimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiametoxam, Thiodicarb, Thifanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt: Anilide, wie z. B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbon-säuren, wie z. B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z. B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4- DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxo-alkansäureester, wie z. B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfopmethyl und Quizalifop-ethyl; Azinone, wie z. B. Chlordanon und Norflurazon; Carbamate, wie z. B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z. B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z. B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z. B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Hailosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z. B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z. B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z. B. Imazethaprop, Imazamethabenz, Imazapir und Imazaquin; Nitrile, wie z. B. Bro-moxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z. B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z. B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z. B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z. B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Ter-

butylazin; Triazinone, wie z. B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z. B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane. Des Weiteren seien 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide und Benzoesäure, 2-(((4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl)amino)sulfonyl)-methylester genannt.

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorocholinchlorid und Ethephon genannt.

Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

Als Beispiele für Repellents seien Diethyl-tolylamid, Ethylhexandiol und Butopyronoxyl genannt.

Die erfindungsgemäßen Perlpolymerisat-Formulierungen enthalten einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe.

Als öllösliche Dispergiermittel sind beispielsweise Fettsäuren, Fettsäureester und besonders Fettsäureamide geeignet. Beispielhaft seien genannt Dekancarbonsäureamid und Dodekancarbonsäureamid. Gut geeignet sind auch öllösliche Polymerisate mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 1 000 000. Bevorzugt sind Polymerisate mit einem Anteil von einpolymerisierten Einheiten von C₈- bis C₂₂-Alkyl(meth)acrylaten und/oder Vinylester von C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren. Beispielhaft seien Polymerisate mit einpolymerisierten Einheiten von Stearylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Vinylstearat genannt. Besonders gut geeignet sind Copolymerisate aus C₈- bis C₂₂-Alkyl(meth)acrylaten bzw. Vinylester von C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren mit hydrophilen Monomeren. Unter hydrophilen Monomeren werden in diesem Zusammenhang polymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindungen verstanden, die ganz oder teilweise (zu mehr als 2,5 Gew.-% bei 20°C) in Wasser löslich sind. Als Beispiele seien genannt: Acrylsäure und ihre Alkalimetall und Ammoniumsalze, Methacrylsäure und ihre Alkalimetall

und Ammoniumsalze, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Diethylenglykolmonomethacrylat, Triethylenglykolmonoacrylat, Triethylenglykolmonomethacrylat, Tetraethylenglykolmonomethacrylat, Glycerinmonoacrylat, Aminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol. Bevorzugt sind Aminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol.

Besonders bevorzugte öllösliche Dispergiermittel sind Copolymerisate aus

– 75–99 Gew.-% C₈- bis C₂₂-Alkyl(meth)acrylat und/oder Vinylester von C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren und
– 1–25 Gew.-% hydrophilem Monomer aus der Gruppe Aminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol.

Die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate können solche Zusatzstoffe enthalten, die üblicherweise in Pflanzenbehandlungsmitteln als Additive eingesetzt werden. Hierzu gehören zum Beispiel Farbstoffe, Antioxidantien und Kälte-stabilisatoren.

Als Farbstoffe kommen lösliche oder wenig lösliche Farbpigmente in Betracht, wie beispielsweise Titandioxid, Farbruss oder Zinkoxid.

Als Antioxidantien kommen alle üblicherweise für diesen

Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Bevorzugt sind sterisch gehinderte Phenole und alkylsubstituierte Hydroxyanisole und Hydroxytoluole.

Als Kältestabilisatoren kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen Harnstoff, Glycerin oder Propylenglykol.

Der Gehalt an den einzelnen Komponenten kann in den erfundungsgemäßen Perlpolymerisaten innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. So liegen die Anteile

- an kontinuierlicher fester Polymerphase (a) im allgemeinen zwischen 10 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 40 Gew.-%,
- an flüssiger Ölphase (b) im allgemeinen zwischen 20 und 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 50 Gew.-%,
- an agrochemischen Wirkstoffen (c) im allgemeinen zwischen 5 und 75 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Gew.-%,
- an öllöslichem Dispergiermittel (d) im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-% und
- an Zusatzstoffen (e) im allgemeinen zwischen 0 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 5 Gew.-%.

Die Teilchengröße der erfundungsgemäßen Perlpolymerisate kann innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Sie liegt im allgemeinen zwischen 1 und 100 µm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 µm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 30 µm.

Die erfundungsgemäßen Perlpolymerisate sind mehrphasig, vorzugsweise dreiphasig. Innerhalb der Perlpolymerisate bildet die Polymerphase eine vorzugsweise offene Schwammstruktur, deren Poren das Öl ausfüllt. Der Wirkstoff befindet sich überwiegend in fein dispergierter Form in der Ölphase.

Die erfundungsgemäßen Perlpolymerisate können entweder als feste Partikel oder als Dispersion fester Teilchen in einer wässrigen Phase vorliegen.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Perlpolymerisate erfolgt in der Weise, daß eine organische Phase aus Vinylmonomer(en), Vernetzer, agrochemischem Wirkstoff, Öl, öllöslichem Dispergiermittel und Initiator in einer wässrigen Phase aus Wasser, wasserlöslichem Dispergiermittel, gegebenenfalls Zusatzstoffen und gegebenenfalls Pufferreagenz unter Rühren bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C fein verteilt, dann unter Temperaturerhöhung und unter Rühren polymerisiert wird.

Die bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens für die organische Phase benötigten Ausgangsmaterialien sind durch die oben aufgeführten Bestandteile charakterisiert. Zur Einleitung der Polymerisation enthält die organische Phase zusätzlich einen Initiator.

Der agrochemische Wirkstoff liegt in der organischen Phase in feinteilig dispergierter Form vor. Handelt es sich um einen festen Wirkstoff, so liegt dieser in Form von feinteilig dispergierten Partikeln vor.

Feinteilig heißt in diesem Zusammenhang, daß die Wirkstoffpartikel eine mittlere Teilchengröße von weniger als 5 µm, vorzugsweise weniger als 2 µm aufweisen. Die Herstellung einer feinteiligen Dispersion kann mit Hilfe von Perlühren oder Kugelmühlen durchgeführt werden. Es ist zweckmäßig, den Initiator erst nach der Mahlung zur organischen Phase zuzugeben, um eine vorzeitige Polymerisation auszuschließen. Es ist auch möglich, der organischen Phase geringe Mengen an Polymerisationsinhibitoren zuzusetzen. Wirksame Mengen sind beispielsweise 20 bis 1000,

vorzugsweise 50 bis 200 ppm bezogen auf die organische Phase. Geeignete Polymerisationsinhibitoren sind beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und 2,6-Diethyl-4-methyl-phenol.

Als Initiatoren können bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens alle üblicherweise für die Einleitung von Polymerisationen verwendbaren Substanzen eingesetzt werden. Vorzugsweise in Betracht kommen öllösliche Initiatoren. Beispielsweise genannt seien Peroxyverbindungen, wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, Bis(p-chlorbenzolperoxid), Dicyclohexylperoxidcarbonat, tert-Butylperoctoat, 2,5-Bis-(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan und tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, des Weiteren Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) und 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril). Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen zwischen 0,05 und 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Monomeren-Gemisch eingesetzt.

Als Zusatzstoffe können bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens alle diejenigen Substanzen eingesetzt werden, die schon im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfundungsgemäßen Perlpolymerisate als Zusatzstoffe genannt wurden.

Die wässrige Phase enthält mindestens ein Dispergiermittel (Schutzkolloid) und gegebenenfalls zusätzlich Pufferreagenzien.

Als Dispergiermittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke und Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, teilweise Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, und außerdem auch mit Alkalimetallhydroxid neutralisierte Copolymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureester. Die Menge an Dispergiermittel beträgt im allgemeinen zwischen 0,05 und 2 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Phase.

Als Pufferreagenzien in Frage kommen alle üblicherweise für diesen Zweck eingesetzten Substanzen. Beispielsweise genannt seien Phosphat- und Borat-Salze. Vorzugsweise werden die Pufferreagentien in der Weise zugefügt, daß der pH-Wert der wässrigen Phase bei Beginn der Polymerisation einen Wert zwischen 12 und 5, insbesondere zwischen 10 und 6 aufweist.

Die Menge an wässriger Phase beträgt im allgemeinen zwischen 75 und 1200 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 100 und 500 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Monomeren und agrochemischem Wirkstoff.

Im ersten Schritt des erfundungsgemäßen Verfahrens wird die organische Phase unter Rühren in die wässrige Phase gegeben. Die Temperatur kann dabei innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 50°C.

Im zweiten Schritt des erfundungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Polymerisation. Dabei ist die Rührgeschwindigkeit wichtig für die Einstellung der Teilchengröße. So nimmt die mittlere Teilchengröße der Perlpolymerisate mit zunehmender Rührdrehzahl ab. Die exakte Rührdrehzahl zur Einstellung einer bestimmten vorgegebenen Perlgröße hängt im Einzelfall stark von der Reaktorgröße, der Reaktorgeometrie und der Rührgeometrie ab. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die notwendige Rührdrehzahl experimentell zu ermitteln. Für Laborreaktoren, die ein Reaktionsvolumen von 3 Litern aufweisen und mit Blattrührern ausgestattet sind, werden bei Verwendung von Copolymerisaten aus

DE 199 17 562 A 1

9

(Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern als Dispergiertmittel im allgemeinen Perlgrößen zwischen 6 und 30 μm bei Drehzahlen zwischen 300 und 500 Umdrehungen pro Minute erreicht.

Die Polymerisationstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie hängt von der Zerfalls temperatur des eingesetzten Initiators ab. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 50°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 55°C und 100°C.

Die Dauer der Polymerisation hängt von der Reaktivität der beteiligten Komponenten ab. Im allgemeinen dauert die Polymerisation zwischen 30 Minuten und mehreren Stunden. Es hat sich bewährt, ein Temperaturprogramm anzuwenden, bei dem die Polymerisation bei niedriger Temperatur, z. B. 70°C begonnen wird und mit fortschreitendem Polymerisationsumsatz die Reaktionstemperatur erhöht wird.

Die Aufarbeitung im letzten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt nach üblichen Methoden. Ist die Abtrennung der feinteiligen festen Phase erwünscht, so kann das Perlpolymerisat zum Beispiel durch Filtrieren oder Dekantieren isoliert und gegebenenfalls nach dem Waschen getrocknet werden.

Ist die Herstellung einer Suspension von Perlpolymerisat in der wässrigen Phase gewünscht, so erübrigt sich in den meisten Fällen eine weitere Aufarbeitung.

Die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate eignen sich hervorragend zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum. Sie gewährleisten die Freisetzung der aktiven Komponenten in der jeweils gewünschten Menge über einen längeren Zeitraum.

Die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate können als solche entweder in fester Form oder als Suspensionen, gegebenenfalls nach vorherigem Verdünnen mit Wasser, in der Praxis eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also zum Beispiel durch Gießen, Verspritzen, Versprühen oder Verstreuen.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Perlpolymerisat-Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Perlpolymerisaten.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiel 1

Herstellung eines Dispergiertmittels

In einem 2 l-Planschliffbecher mit Blattrührer, Gaseinlaß- und Gasauslaßrohr wurde unter Stickstoffbegasung eine Lösung aus 583 g Isododecan, 225 g Methacrylsäure-C₁₃-Ester, 25 g N-Vinylpyrrolidon und 1,0 g Dibenzoylperoxyd innerhalb von 2 h auf 78 W erhitzt, 10 h bei dieser Temperatur belassen, anschließend auf 90°C erhitzt und weitere 2 h bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde auf 25°C abgekühlt. Man erhielt 810 g einer 29 gew.-%igen Lösung eines Dispergiertmittels. Der Staudinger-Index, gemessen mit Ubbelohde-Viskosimeter bei 25°C, betrug 26,7 ml/g.

Beispiel 2

Herstellung eines Dispergiertmittels

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei eine Lösung aus 583 g Isododecan, 225 g Methacrylsäure-C₁₃-Ester, 25 g Hydroxyethylmethacrylat und 1,25 g eingesetzt wurde. Man erhielt 795 g einer 29,5 gew.-%igen Lösung eines Dispergiertmittels. Der Staudinger-Index, gemessen mit Ubbelohde-Viskosimeter bei 25°C, betrug 31,4 ml/g.

10

Ubbelohde-Viskosimeter bei 25°C, betrug 31,4 ml/g.

Beispiel 3

5 Herstellung eines erfindungsgemäßen Perlpolymerisates

a) Wirkstoffdispersion

90 g Imidacloprid, 183,4 g Mineralöl BP Enerpar T 017 und 26,6 g Dispergiertmittellösung aus Beispiel 1 wurden in einer Kugelmühle solange (ca. 24 h) behandelt bis eine absetzstabile Dispersion mit einer Teilchengröße der Imidaclopridpartikel von 1 bis 2 μm entstanden ist.

15 b) Perlpolymerisat

Es wurden 273 g der Dispersion aus a), 107,64 g Stearyl-methacrylat, 9,36 g Hexamethylendimethacrylat und 1,17 g 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) intensiv gemischt.

20 Man überführte die Mischung in einen Rührreaktor, der zuvor mit einer Lösung aus 870 g entionisiertem Wasser, 48,75 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 29,3 g Natriumligninsulfonat (Borresperse Na) gefüllt wurde. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 600 Umdrehungen pro Minute eingestellt, und die Temperatur wird 4 Stunden auf 60°C und dann 1 Stunde auf 70°C gehalten. Man erhielt 1330 g einer Dispersion eines Perlpolymerisates; die mittlere Teilchengröße betrug 16 μm ; der Wirkstoffgehalt 5,2 Gew.-%.

Beispiel 4

Herstellung eines erfindungsgemäßen Perlpolymerisates

Beispiel 3 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß die Dispergiertmittellösung aus Beispiel 2 verwendet wurde und die Rührgeschwindigkeit auf 480 Umdrehungen pro Minute eingestellt wurde. Man erhielt 1335 g einer Dispersion eines Perlpolymerisates; die mittlere Teilchengröße betrug 25 μm ; der Wirkstoffgehalt 5,2 Gew.-%.

Beispiel 5

Herstellung eines erfindungsgemäßen Perlpolymerisates

a) Wirkstoffdispersion

300 g Dichobenil, 589 g Mineralöl BP Enerpar T 017 und 110 g Decancarbonsäureamid wurden in einer Kugelmühle (Dispermat SL-C5) solange (ca. 11 h) bei einer Temperatur von 30 bis 40°C behandelt bis eine absetzstabile Dispersion mit einer Teilchengröße der Dichobenilpartikel von 0,5 bis 1,5 μm entstanden war.

55 b) Perlpolymerisat

Es wurden 234 g der Dispersion aus a), 131 g Stearyl-methacrylat, 25 g Hexamethylendimethacrylat und 1,56 g 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) intensiv gemischt. Man überführte die Mischung in einen Rührreaktor, der zuvor mit einer Lösung aus 870 g entionisiertem Wasser, 48,75 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 29,3 g Natriumligninsulfonat (Borresperse Na) gefüllt wurde. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 600 Umdrehungen pro Minute eingestellt, und die Temperatur wird 4 Stunden auf 60°C und dann 1 Stunde auf 70°C gehalten. Man erhielt 1320 g einer Dispersion eines Perlpolymerisates; die Teilchengröße betrug 5 bis 10 μm ; der Wirkstoffgehalt 5,0 Gew.-%.

Beispiel 6

Herstellung eines erfindungsgemäßen Perlpolymerisates

a) Wirkstoffdispersion

761,4 g Benzoësäure-2-(((4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl)amino)sulfonyl)-methylester-Natriumsalz, 1548,6 g Mineralöl BP Enerpar T 017 und 187,5 g Dispergiermittel Atlox LP-6 wurden in einer Perlmühle (Dispermat SL-C50) solange (ca. 3 h) bei einer Temperatur von 30 bis 40°C behandelt, bis eine absetzstabile Dispersion mit einer Teilchengröße der Wirkstoffpartikel von 1 bis 4 µm entstanden war.

b) Polymerisat

Es wurden 111 g der Dispersion aus a), 29,4 g Stearylmethacrylat, 3,3 g Hexamethylendimethacrylat und 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) intensiv gemischt. Man emulgerte diese Mischung mit einer Lösung aus 206 g entionisiertem Wasser, 1,9 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,5 g Natriumligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wurde in einen Rührreaktor überführt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wurde innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 60°C erhöht und dann 4 Stunden auf 60°C gehalten. Man erhielt 350 g einer Dispersion eines Perlpolymerisates; die Teilchengröße betrug 3 bis 20 µm; der Wirkstoffgehalt 8,2 Gew.-%.

Beispiel 7

Herstellung eines erfindungsgemäßen Perlpolymerisates

a) Wirkstoffdispersion

761,4 g Tebuconazol, 1548,6 g Mineralöl BP Enerpar T 017 und 187,5 g Dispergiermittel Atlox LP-6 wurden in einer Perlmühle (Dispermat SL-C50) solange (ca. 3 h) bei einer Temperatur von 30 bis 40°C behandelt, bis eine absetzstabile Dispersion mit einer Teilchengröße der Wirkstoffpartikel von 1 bis 4 µm entstanden war.

b) Perlpolymerisat

Es wurden 110,9 g der Dispersion aus a) 29,4 g Stearyl-methacrylat, 3,3 g Hexamethylendimethacrylat und 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) intensiv gemischt. Man emulgerte diese Mischung mit einer Lösung aus 206 g entionisiertem Wasser, 1,9 g Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88) und 5,5 g Natriumligninsulfonat (Borresperse Na) mittels eines Rotor-Stator-Mischers (Silverson L4R). Die entstandene Emulsion wurde in einen Rührreaktor überführt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Die Temperatur wurde innerhalb 1 Stunde von Raumtemperatur auf 60°C erhöht und dann 4 Stunden auf 60°C gehalten. Man erhielt 350 g einer Dispersion eines Perlpolymerisates; die Teilchengröße betrug 3 bis 20 µm; der Wirkstoffgehalt 8,2 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Perlpolymerisate, bestehend aus
 - a) einer kontinuierlichen festen Polymerphase,
 - b) einer flüssigen Ölphase,
 - c) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,

d) mindestens einem öllöslichen Dispergiermittel und

c) gegebenenfalls Zusatzstoffen,

wobei der Gehalt an agrochemischem Wirkstoff zwischen 5 und 75 Gew.-% liegt.

2. Perlpolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als agrochemischer Wirkstoff ein Fungizid, Bakterizid, Insektizid, Akarizid, Nematizid, Molluskizid, Herbizid, Pflanzenwuchsregulator, Pflanzennährstoff oder ein Repellent enthalten ist.

3. Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

A) eine organische Phase aus

- 10 bis 50 Gew.-% eines Monomeren-Gemisches aus Vinylmonomer(en) und Vernetzer,
- 20 bis 60 Gew.-% Öl,
- 5 bis 75 Gew.-% an mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
- 0,1 bis 10 Gew.-% an mindestens einem öllöslichen Dispergiermittel,
- 0,05 bis 2,5 Gew.-% an mindestens einem Initiator und
- gegebenenfalls Zusatzstoffen,

B) in einer wässrigen Phase aus

- Wasser,
- mindestens einem wasserlöslichen Dispergiermittel und
- gegebenenfalls einem Pufferreagenz unter Rühren bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C fein verteilt,

C) dann unter Temperaturerhöhung und unter Rühren polymerisiert und

D) gegebenenfalls danach entweder

- α) das entstandene Perlpolymerisat isoliert, wäscht und trocknet oder
- β) das Perlpolymerisat in wässriger Suspension erhält.

4. Verwendung von Perlpolymerisaten gemäß Anspruch 1 zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

- Leerseite -